

# Comparacion en medición de volumen en patrones volumétricos de 20 litros entre los representantes de las subregiones del Sistema Interamericano de Metrología

**International comparison of volume measurement standards at 20 liters among SIM members**

**José Manuel Maldonado R.<sup>1</sup>, Vern E. Bean<sup>2</sup>, C. Lachance<sup>3</sup>, Edgar Sánchez<sup>4</sup>, Ian Reynolds<sup>5</sup>, Aldo Quiroga<sup>6</sup>, Luis Mussio<sup>7</sup>, José Renato<sup>8</sup>, Juan Antonio Leiblich<sup>9</sup>**

<sup>1</sup>Centro Nacional de Metrología (CENAM); Querétaro, México.

<sup>2</sup>National Institute of Standards and Technology (NIST); Maryland, USA.

<sup>3</sup>Measurement Canada (MC), Ottawa; Ontario, Canada.

<sup>4</sup>Oficina Nacional de Normas y Unidades de Medida (ONNUM); San José, Costa Rica.

<sup>5</sup>Jamaica Bureau of Standard (JBS); Kingston, Jamaica.

<sup>6</sup>Servicio Nacional de Metrología (INDECOPI); Lima, Perú.

<sup>7</sup>Laboratorio Tecnológico del Uruguay (LATU); Montevideo, Uruguay.

<sup>8</sup>Instituto Nacional de Metrología (INMETRO); Rio de Janeiro, Brasil.

<sup>9</sup>Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI); Buenos Aires, Argentina.

## Resumen

Se presentan los resultados de la comparación en medición de volumen, usando como patrón de transferencia un patrón volumétrico de cuello graduado de 20 L de capacidad, y fungiendo el CENAM como laboratorio piloto. Participaron en este evento los Laboratorios Nacionales de Argentina, Brasil, Canadá, Costa Rica, EUA, Jamaica y México, miembros todos del Sistema Interamericano de Metrología (SIM).

Los valores de volumen reportados difieren solamente en 0,015 por ciento. Los valores de incertidumbre reportados por los participantes se traslanan, en todos los casos, en forma significativa.

## Introducción

La trazabilidad hacia los patrones nacionales de volumen es la base para la transferencia de custodia de fluidos considerados valiosos por su costo; por lo que la comparación de sistemas primarios de medición de volumen es importante para países cuya economía es muy dependiente de la industria de los hidrocarburos. Los objetivos que se persiguen en un evento de intercomparación de esta naturaleza tienen que ver con el reconocimiento mutuo de servicios de calibración entre los laboratorios participantes, así como con la

## Abstract

*The results of the comparison of volume measurements at 20 L are presented below. The transfer standard was a 20 L graduated neck volumetric test measure. CENAM was the pilot laboratory. Participants were the national laboratories of Argentina, Brazil, Canada, Costa Rica, Jamaica, Mexico, Peru, Uruguay and the USA, all of which are members of the Sistema Interamericano de Metrología (SIM).*

*The maximum and the minimum reported volumes differ by only 0,015 percent. There is significant overlap in the uncertainty of all participants.*

## Introduction

*Volume measurements have been the basis for custody transfer in commercial transactions of valuable fluids, hence, the comparison of volume measurement systems is important for countries whose economies are heavily dependent on oil production as well as for large scale importers of this commodity. The objectives pursued in a comparison of this nature are mainly focused on the mutual recognition of calibration services among*

identificación de fallas en los instrumentos y/o en los procedimientos. En los últimos dos años se han organizado tres diferentes comparaciones en medición de volumen. En 1998, la comparación de medición de volumen de 50 L, en la cual participaron MC, NIST, CENAM y PTB (Physikalisch Technische Bundesanstalt) [1]. La comparación de que es objeto este documento se realizó en 1999, además de la comparación en medición de volumen de 50 mL y 100 mL, usando como patrones de transferencia picnómetros tipo Gay Lussac [2].

CENAM, NIST, MC, ONNUM, JBS, INDECOP, LATU, INMETRO e INTI son los laboratorios primarios responsables de mantener y disseminar la exactitud de los patrones de referencia en México, los EUA, Canadá, Costa Rica, Jamaica, Perú, Uruguay, Brasil y Argentina respectivamente; Estos países han completado su participación en la comparación, determinando el volumen que contiene el patrón volumétrico de 20 L, de cuello graduado, usado como patrón de referencia para esta comparación. (Ver figura 1)

#### Método de calibración

Todos los laboratorios participantes en la comparación utilizaron el método gravimétrico, reconocido como el método primario para la determinación de volumen. Todos determinaron la masa de agua contenida en el recipiente, restando el valor de la masa del patrón seco al valor de la masa del patrón con agua y realizando las correcciones por empuje del aire.

Las técnicas empleadas para la determinación del valor de masa del agua fueron diversas; algunos países emplearon la técnica de doble sustitución, otros la de sustitución simple y algunos hicieron uso de la lectura directa.

El modelo matemático empleado por cada uno de los participantes considera las particularidades

participando en las comparaciones, así como en la identificación de problemas relacionados con los instrumentos y/o procedimientos de medida. En los últimos dos años se han organizado tres diferentes comparaciones de medición de volumen. En 1998, una comparación de medición de volumen de 50 L, en la cual participaron MC, NIST, CENAM y la PTB (Physikalisch Technische Bundesanstalt) [1]. La comparación de que es objeto este documento se realizó en 1999, además de la comparación en medición de volumen de 50 mL y 100 mL, usando como patrones de transferencia picnómetros tipo Gay Lussac [2].



Fig. 1.- Patrón de transferencia usado en la comparación de volumen de 20 L

Fig. 1.- 20 L volumetric transfer standard used

CENAM, NIST, MC, ONNUM, JBS, INDECOP, LATU, INMETRO and INTI are the laboratories responsible for maintaining and disseminating the accuracy of volume reference standards in: Mexico, the USA, Canada, Costa Rica, Jamaica, Peru, Uruguay, Brazil and Argentina respectively. All these countries have completed the activities related to this comparison, by volume content determination of a 20 L graduated neck, volumetric reference standard (Figure 1).

#### Calibration method

All the laboratories taking part in the comparison used the gravimetric method, which has been recognized as the primary method for volume determination. All participants determined the mass of water in the container, subtracting the mass of the container from the total mass of water and container, and correcting for air buoyancy. The transfer standard was calibrated as "to contain" by all participants.

Various weighing techniques were used for the determination of the mass value of the water held in the container. Some countries used the double substitution method, others used the simple substitution method and others used direct readings.

de su proceso de calibración; sin embargo, la ecuación que se da a continuación representa el modelo genérico empleado para el cálculo del volumen que contiene el patrón volumétrico a una temperatura de referencia de 20 °C

Donde:

$\rho_{\text{aire}}$ : densidad del aire, [kg/m<sup>3</sup>]; determinada con los valores de temperatura, presión atmosférica y humedad relativa prevalecientes en el momento de la calibración, y haciendo uso de expresiones experimentales como las que proponen Davis[3], Giacomo [4] o Jaeger and Davis [5].

$\rho_{\text{agua}}$ : densidad del agua contenida en el patrón volumétrico, [kg/m<sup>3</sup>]. Se calcula haciendo uso de la ecuación de Patterson and Morris [6] o la de G. S. Kell [7].

$\alpha$ : coeficiente cúbico de expansión térmica del acero inoxidable 304 ( $= 47,710 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ )

$\rho_s$ : densidad de las pesas, [kg/m<sup>3</sup>]

$t$ : temperatura del agua en el patrón volumétrico, [°C]

$m_1$ : masa del recipiente vacío, [kg]

$m_2$ : masa del recipiente lleno con agua, [kg].

$$V_{20^{\circ}\text{C}} = \left( \frac{(m_2 - m_1) * \left( 1 - \frac{\rho_{\text{aire}}}{\rho_s} \right)}{\rho_{\text{agua}} - \rho_{\text{aire}}} \right) * (1 - \alpha(t - 20)) \quad (1)$$

The mathematical model used by each participant takes into account the specific aspects of the calibration processes; however, the following equation represents the generic model for calculation of the volume contained in the volumetric standard at a reference temperature of 20 °C.

where:

$\rho_{\text{aire}}$ : density of air, [kg/m<sup>3</sup>], which is determined using the values of temperature, atmospheric pressure and relative humidity that prevail during the calibration process, and by applying experimental expressions, such as those proposed by Davis [3], Giacomo [4], Jaeger and Davis [5]

$\rho_{\text{agua}}$ : density of water contained in the volumetric standard, [kg/m<sup>3</sup>]. It is calculated by means of the Patterson and Morris equation [6] or that of G. S. Kell [7]

$\alpha$ : volumetric thermal expansion coefficient of 304 stainless steel ( $= 47,710 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ )

$\rho_s$ : density of the weights, [kg/m<sup>3</sup>]

$t$ : temperature of water in the volumetric standard, [°C]

$m_1$ : mass of the empty transfer standard, [kg]

$m_2$ : mass of both the water and the transfer standard, [kg]

## Results

The volume and corresponding uncertainty reported by each laboratory are given in table 1. All of the uncertainties are expressed with a coverage factor of 2 ( $k=2$ ). CENAM, as the pilot laboratory, set the uncertainty for the reading of the neck scale, to be assumed by all participants, at 1,4 ml (= resolution /; = 5/). The shift in volume is evident in the CENAM

The sight glass was broken during shipment after the measurement at MC. The difference in glasses increased the volume at 2,02 ml. The shift in volume is evident in the CENAM

volumes plotted in figure 2 where the reported

## Resultados

El volumen reportado por cada laboratorio y su correspondiente incertidumbre se presentan en la tabla 1. Todas las incertidumbres fueron calculadas con un factor de cobertura de 2 ( $k=2$ ). El CENAM, como laboratorio piloto, estableció la incertidumbre por lectura en la escala del cuello en 1,44 ml (=resolución /; =5/), la cual fue adoptada por todos los laboratorios participantes.

La mirilla de vidrio de la escala se rompió durante el viaje de regreso a México después de la medición en MC. La diferencia en el diámetro interior de la mirilla nueva con la anterior ocasionó un incremento de volumen de 2,02 ml. El incremento

Laboratorio Laboratory	Fecha Date	Volumen [ml] Volume [ml]	Incertidumbre Uncertainty ± ml	Método de pesado Weighing method	Datos Data
CENAM1	Septiembre 1998	20 026.17	3.1	DS	5
NIST	Septiembre 1998	20 024.97	3.1	DS	5
NRC/MC	Septiembre 1998	20 026.80	3.0	SS	4
CENAM2	Mayo 1999	20 027.77	3.1	DS	12
ONNUM	Junio 1999	20 026.90	3.0	DS	5
CENAM3	Junio 1999	20 027.59	3.1	DS	4
JBS	Julio 1999	20 027.26	3.6	SS	5
CENAM4	Agosto 1999	20 027.68	3.0	DS	4
INDECOPI	Octubre 1999	20 029.80	3.2	LD	10
LATU	Octubre 1999	20 026.90	3.0	SS	10
INMETRO	Octubre 1999	20 027.30	3.3	LD	13
CENAM5	Noviembre 1999	20 028.05	3.3	DS	3
INTI	Diciembre 1999	20 028.93	2.9	SS	7
CENAM6	Febrero 2000	20 027.41	3.1	DS	4

Tabla 1. / Table 1.

Resultados de calibración del patrón de transferencia de 20 L. DS: Doble sustitución; SS: Substitución simple; LD: Lectura directa.  
*Calibration results of the 20 L standard. DS: double substitution; SS: simple substitution; LD: direct reading*

en el volumen es evidente en los volúmenes reportados por CENAM, los cuales se muestran en orden cronológico en la figura 2.

La figura 3 muestra la desviación del volumen reportado respecto de su valor promedio correspondiente. Las mediciones realizadas por CENAM1, NIST y MC están graficadas con respecto a su promedio; por su parte, las

volumes are plotted in chronological order.

Figure 3 is a plot of the deviations of the reported volumes from the appropriate average. The measurement performed by CENAM, NIST and MC are graphed with respect to their average; on the other hand, the remaining measurements CENAM2, ONNUM, CENAM3, JBS, CENAM4, INDECOPI, LATU, CENAM5,

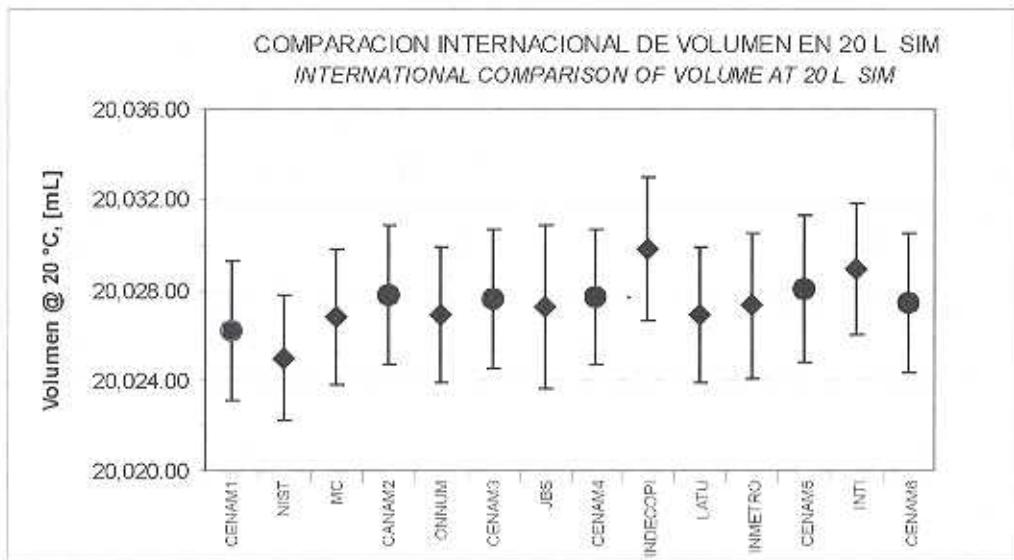


Figura 2. Resultados de calibración según informe de cada participante  
*Figure 2.- Calibration results provided by each participant*

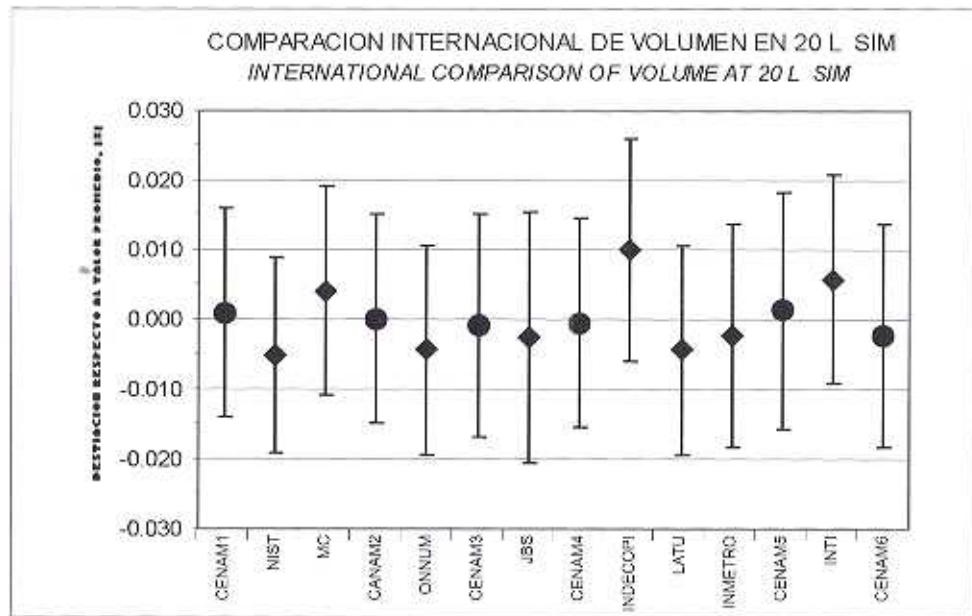


Figura 3. Diferencias respecto del valor promedio  
Figure 3.- Deviation with respect to the appropriate average value

mediciones restantes; CENAM2, ONNUM, CENAM3, JBS, CENAM4, INDECOP, LATU, CENAM5, INTI y CENAM6, están graficadas con respecto a su promedio.

El valor máximo y mínimo reportado por los laboratorios participantes difiere en 0,015 %. En la figura 3 se puede ver que las incertidumbres de todos los participantes se traslanan en forma significativa.

#### Referencias

- [1] International Comparison of Volume Measurement Standards at 50 Liters at CENAM, PTB, Measurement Canada, and NIST. DRAFT.
- [2] Jacques, C., Trujillo, S., Maldonado, M., Bean, V., NORAMET Intercomparison of volume Standards 50 mL and 100 mL.
- [3] R. S. Davis, Equation for the Determination of the Density of Moist Air, *Metrologia*, 29, 1992, 67-70.
- [4] P. Giacomo, Equation for the Determination of Density of Moist Air, *Metrologia*, 18, 1982, 33-40.
- [5] K. B. Jaeger and R. S. Davis, A Primer for Mass Metrology, National Bureau of Standards (US) NBS Special Publication 700-1, Industrial Measurement Series, 1984, 79 p.
- [6] J. B. Patterson and E. C. Morris, Measurement of Absolute Water Density, 1 °C to 40 °C, *Metrologia*, 31, 1994, 277-288.
- [7] G. S. Kell, Density, Thermal Expansions and Tables for Atmospheric Pressure and Saturation. Reviewed and Expressed on 1968 Temperature Scale, *J. Chem. Eng. Data*, 20, 1975, 97-105.

*INTI and CENAM6, are graphed with respect to their average.*

*The maximum and minimum volumes reported by the participating laboratories differ by only 0,015 %. Figure 3 show there is significant overlap in the uncertainties of all participants.*

#### References

- [1] International Comparison of Volume Measurement Standards at 50 Liters at CENAM, PTB, Measurement Canada, and NIST. DRAFT.
- [2] Jacques, C., Trujillo, S., Maldonado, M., Bean, V., NORAMET Intercomparison of volume Standards 50 mL and 100 mL.
- [3] R. S. Davis, Equation for the Determination of the Density of Moist Air, *Metrologia*, 29, 1992, 67-70.
- [4] P. Giacomo, Equation for the Determination of Density of Moist Air, *Metrologia*, 18, 1982, 33-40.
- [5] K. B. Jaeger and R. S. Davis, A Primer for Mass Metrology, National Bureau of Standards (US) NBS Special Publication 700-1, Industrial Measurement Series, 1984, 79 p.
- [6] J. B. Patterson and E. C. Morris, Measurement of Absolute Water Density, 1 °C to 40 °C, *Metrologia*, 31, 1994, 277-288.
- [7] G. S. Kell, Density, Thermal Expansions and Tables for Atmospheric Pressure and Saturation. Reviewed and Expressed on 1968 Temperature Scale, *J. Chem. Eng. Data*, 20, 1975, 97-105.